

OUTLINE OF INVENTION
(JP S50-106936)

Process for producing high purity 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone free of 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone is disclosed. The process comprises dissolving or dispersing a reaction product obtained by dehydration reaction of phenol with concentrated sulfuric acid, fuming sulfuric acid or phenol sulfonic acid directly into an aqueous solution of phenol to obtain a solution or a dispersion, crystallizing 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone by cooling or optionally without cooling the solution or the dispersion, and separating the crystallized 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone. The inventors consider that phenol sulfonic acid and phenol contained in the reaction mixture acts synergistically interact to enhance the effect of separating 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone, though the mechanism of the phenomenon has not been elucidated completely.



特許庁

特許 (A)

昭和49年 月 日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

印不明
出年月日不明

1. 発明の名称 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

2. 発明者

住所 兵庫県加古川市野口町二丁目 367-77

氏名 林 正 木 (ほか4名)

3. 特許出願人

住所 〒673-01 兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1

名称 製鉄化学工業株式会社 (TEL. 0794-37-2101)

代表者 菊 島 知 郎 式 電 局

4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 書 別 本 1 通

49-013345

明 細 書

1. 発明の名称 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

2. 特許請求の範囲

フェノールに濃硫酸、発煙硫酸あるいは無水硫酸のときスルホン化剤またはフェノールスルホン酸を反応させ、その反応生成物をフェノール水溶液と接触させたのち、抽出分離することを得物とする4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は異性体含有量の少ない4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、そのジフェニルスルホン結合の特異性から、耐熱性、耐酸性および耐光安定性などのすぐれた特性を示し、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂などのプラスチック製造分野でビスフェノールAの代替品としての利用が盛んになっている。この場合、2,4'-異性体含有量のとく

-1-

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-106936

④ 公開日 昭50.(1975) 8.22

② 特願昭 49-13345

② 出願日 昭49.(1974) 2. 2

審査請求 未請求 (全3頁)

特許庁内整理番号

677/ 43

⑤ 日本分類

16 072

⑥ Int. Cl²

C07C147/10

に少ない4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが要求されている。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するには、一般にフェノールに濃硫酸のときスルホン化剤を反応させてスルホンとする方法、あるいはフェノールとp-フェノールスルホン酸とを反応させる方法等が知られている。

これらの製造方法では、いずれも相当量の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなる異性体が生じ、この異性体含有物より4,4'-体を分離精製することが困難であり、したがって、一般の工業製品には相当量の、通常15重量%以上の、2,4'-異性体が含有されている。

従来より、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製法として、上記異性体混合物を水あるいはメタノールで再結晶する方法が知られているが、この方法を採用しても、容易には2,4'-異性体が分離されず、高純度の4,4'-体を得るための工業的実施方法としては、不適当である。このため工業的に有利に実施できる精製法が種々検討され、

-2-

特開 昭50-106936 (2)

ジフェニルスルホンを製造できる新規な方法を見出すに至つた。

すなわち、本発明はフェノールと硫酸、発煙

硫酸あるいは無水硫酸もしくは、フェノールスルホン酸との脱水反応によつて得られる反応生成物を直接フェノール水溶液に溶解ないし分散させ、これを冷却して、もしくは冷却することなく晶出分離することを要旨とする2,4'-異性体を含む高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法である。

この現象についての作用機構は、完全には明らかでないが、反応生成物中に含有されるフェノールスルホン酸が、フェノールと共に相乗作用を奏し、異性体の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離効果を高めているものと考えられる。

本発明によれば、従来4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得る方法が、一旦2,4'-異性体を含む粗製品を得、これを更に分離精製して4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ると云う多くの複雑な工程を要するのに対し、反応生成物

たとえば米国特許第3065274号明細書には、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物の分離法として、8γ-テトラクロロエタンを抽出溶剤とする方法、特公昭43-24660号公報には0-ジクロロベンゼンを抽出溶剤とする方法、さらには最近に至つてモノ-、ジ-またはトリアルキルフェノール化合物の単独あるいは混合物を使用する方法などが提案されている。しかしながら、これらの方法は高純度の4,4'-体を工業的規模で有利に得るのに充分満足できる方法とは云い難い。たとえば、アルキルフェノール類を使用する方法では、ノニルフェノール、オクチルフェノール等の高価な溶媒を用い、かつ約150℃という工業的実施には、不利な高温での過分離操作を必要とするなどの欠点を有する。

本発明者らは、これら従来法の難点を克服して工業的に有利に実施できる高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法について種々検討を続けた結果、フェノール水溶液を分離溶媒として使用して非常に有利に4,4'-ジヒドロキシ

-3-

を直接フェノール水溶液で処理することによつて、1回の工程で高純度の4,4'-体を得ることができる。またフェノールおよび水は反応成分であるので分離液の再利用が可能かつ容易であり、工業的に、合理的に4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ることができ、きわめて有利である。

本発明において、フェノールと硫酸、発煙硫酸、無水硫酸等のスルホン化剤またはフェノールスルホン酸とを原料として、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを生成する反応は、従来公知の方法に従つて行なわれ、通常180℃～200℃、1時間以上の条件にて実施されるが、この場合得られる反応生成物は、この条件下では液状で、流動性を有している。本発明の方法を実施する場合は、上記の状態で得られる反応生成物をその状態のままです定の量、比率のフェノール水溶液に入れて充分に接触させ、溶解ないしは分散させたのち多くの場合冷却して、4,4'-体を析出分離する。

本発明で使用するフェノール水溶液の濃度、量については、特に厳格な制限はないが、反応生成

-5-

物の組成によつて適当な条件が存在する。通常採用されるフェノール水溶液の量は、反応生成物に対して、1～5重量倍、フェノール濃度は3重量%以上好ましくは3～7重量%が適当である。この場合、使用するフェノール水溶液の濃度を低めたり、処理水溶液量を減少させたりすると、異性体である2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離効果が悪くなる。また逆にフェノールの濃度を高めたり、処理水溶液量を増加させたりすると、分離効果はより完全になるが、収量は低下する。またもし反応生成物中に未反応フェノールが多量に残存する場合は、水だけを上記量比添加することによつても、本発明の目的を達成することができる。接触分離する温度については、特に制限はなく、常法にしたがつて実施できる。

本発明によつて得られた4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを活性炭等を用いて精製すれば、完全に白色化された製品が得られる。また、フェノール水を含む分離液は、そのまま次の反応原料として再利用することができる。

-6-

実施例

前回の反応に使用した回収液 95.1 kg (ジヒドロキシジフェニルスルホン 30.1 kg, フェノールスルホン酸 53.5 kg, フェノール 84 kg 含有) と、フェノール 74.7 kg を反応器に投入し、加熱しながら濃硫酸 27.8 kg を加え、生成する水を系外に抜き出したがら、190 °C で 25 時間反応させた。反応終了後この反応生成物を 75 °C に保持した 8 重フェノール水溶液 334 kg 中に投入溶解し、40 °C に冷却した後、析出した 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを遠心分離器にて溶液を分離し、一方溶液は次の反応に循環使用した。

得られた 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを乾燥し、結晶 87.9 kg を得た。この結晶を紫外線吸収スペクトル測定により分析したところ、4,4'-体含有量は 98.7 % であった。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 菊 島 知 郎

5. 前記以外の発明者

住所 兵庫県加古川市尾上町口里 51-29

氏名 三 井 中

住所 兵庫県加古川市神野町新神野 3丁目8-10

氏名 松 本 健二郎

住所 兵庫県明石市上の丸 3丁目8-10

氏名 中 條 貞 幸

住所 兵庫県加古川市神野町新神野 T丁目2番地31号

氏名 渡 部 博 也